

PAT-NO: JP02003066599A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003066599 A

TITLE: SELF-COLORING PHOTOSENSITIVE AND PRESSURE SENSITIVE
RECORDING MATERIAL INCLUDING GELATIN PROTECTIVE LAYER AND
METHOD FOR PRODUCING THE SAME

PUBN-DATE: March 5, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HARADA, HIROYUKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
CYCOLOR SYSTEM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2001292541

APPL-DATE: August 22, 2001

INT-CL (IPC): G03F007/004, G03F007/11 , G03F007/36

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a self-coloring photosensitive and pressure sensitive recording material that contains a gelatin produced by utilizing sol-gel transformation due to a temperature change peculiar to an aqueous solution of gelatin known from long ago as protective colloid for silver halide and other additives in the production of a photographic sensitive material, and that is free of coating defects and having a high gloss and excellent water resistance, and to provide a method for producing the recording material.

SOLUTION: In the self-coloring photosensitive and pressure sensitive recording material obtained by disposing one or more **protective layers** on a self-coloring photosensitive and pressure sensitive recording layer formed by coating the top of a support with photosensitive **microcapsules** containing a dye precursor, a photoinitiator and a polymerizable compound, a developer, a binder, etc., it is characterized in that gelatin is contained in the **protective layers**. A dry image forming method characterized in that the self-coloring photosensitive and pressure sensitive recording material is imagewise exposed and the **microcapsules** are imagewise broken by pressing the

whole recording material to form a dye image, is provided.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

DERWENT-ACC-NO: 2004-112163

DERWENT-WEEK: 200435

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Recording material in image formation system has
protective layer containing gelatin which is pressurized
to form pigment image

PATENT-ASSIGNEE: CYCOLOR SYSTEM KK[CYCON]

PRIORITY-DATA: 2001JP-0292541 (August 22, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2003066599 A	March 5, 2003	N/A	009	G03F 007/004

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2003066599A	N/A	2001JP-0292541	August 22, 2001

INT-CL (IPC): G03F007/004, G03F007/11 , G03F007/36

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003066599A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Color self developing photo-/pressure sensitive recording material comprises gelatin in one of at least one **protective layers**. The material contains photosensitive **microcapsules** which include a pigment precursor, photoinitiator, polymerizable compound, color developer, binder, etc. on a support body.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for gelatin protective-layer containing self-color development type photosensitive pressures-sensitive-recording material manufacturing method.

USE - In image formation system.

ADVANTAGE - Prevents application defects, gives high gloss and excellent water resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: RECORD MATERIAL IMAGE FORMATION SYSTEM PROTECT LAYER
CONTAIN

GELATIN PRESSURISED FORM PIGMENT IMAGE

DERWENT-CLASS: A89 G06 P84

CPI-CODES: A12-L01; A12-L02D; G05-D; G06-A08; G06-F01;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

2004 ; R24033 G3714 P0599 D01 F70 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ;
M9999 M2073

Polymer Index [1.2]

2004 ; ND01 ; Q9999 Q8833 Q8775 ; B9999 B4411 B4400 B4240 ; B9999
B4706*R B4568 ; K9416 ; Q9999 Q8606*R

Polymer Index [1.3]

2004 ; F27 F26 CI 7A F19 ; R00001 G1503 D01 D50 D81 F22 ; R00823
G1503 D01 D50 D82 F22 ; A999 A157*R

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2004-045810

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2004-089338

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト(参考)		
G 0 3 F 7/004	5 1 4	G 0 3 F 7/004	5 1 4	2 H 0 2 5	
7/11	5 0 1	7/11	5 0 1	2 H 0 9 6	
// G 0 3 F 7/36		7/36			

審査請求 未請求 請求項の数20 書面（全 9 頁）

(21)出願番号	特願2001－292541(P2001－292541)	(71)出願人	396021737 サイカラーシステム株式会社 東京都千代田区五番町 1 番地10
(22)出願日	平成13年 8 月22日(2001. 8. 22)	(72)発明者	原田 裕之 神奈川県平塚市南原 1 丁目24番40号 サイ カラーシステム株式会社
		Fターム(参考)	2H025 AA13 AA18 AB20 AD01 BC13 BC42 CA39 DA03 FA26 FA35 2H096 BA05 CA20 GA55

(54)【発明の名称】 ゼラチン保護層含有自己発色型感光性感圧記録材料及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、写真感光材料の製造において、ハロゲン化銀やその他の添加剤の保護コロイドとして、古くから知られているゼラチンを、ゼラチンの水溶液が温度変化による持つゾルゲル変換を利用し、塗布欠陥がなく、高光沢で、耐水性に優れた、自己発色型感光性感圧記録材料及び製造方法を提供するものである。

【構成】 支持体上に、色素前駆体、光開始剤、及び重合性化合物を内包した感光性マイクロカプセルと顕色剤、及びバインダー等を被覆してなる自己発色型感光性感圧記録層上に少なくとも1層以上の保護層を設けてなる自己発色型感光性感圧記録材料において、該保護層中にゼラチンを含有する事を特徴とする自己発色型感光性感圧記録材料。並びに該自己発色型感光性感圧記録材料を像様露光した後、該自己発色型感光性感圧記録材料全体を加圧し、像様にマイクロカプセルを破壊し、色素画像を形成することを特徴とする乾式画像形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、色素前駆体、光開始剤、及び重合性化合物を内包した感光性マイクロカプセルと顕色剤、及びバインダー等を被覆してなる自己発色型感光性感圧記録層上に少なくとも1層以上の保護層を設けてなる自己発色型感光性感圧記録材料において、該保護層中にゼラチンを含む事を特徴とする自己発色型感光性感圧記録材料。

【請求項 2】 保護層に用いるゼラチンがハロゲン化銀写真材料に保護コロイドとして用いられるハロゲン化銀写真用ゼラチンであることを特徴とする請求項1記載の自己発色型感光性感圧記録材料。

【請求項 3】 保護層に硬化剤を含む事を特徴とする自己発色型感光性感圧記録材料。

【請求項 4】 硬化剤がグリオキサール、ホルムアルデヒド、クロロヒドロキシトリアジン、ビニルスルホニルエタン、ジメチロールウレアである請求項3記載の自己発色型感光性感圧記録材料。

【請求項 5】 保護層が多層構造であり、該多層保護層の少なくとも一つが水系塗布組成物からなる事を特徴とする請求項1記載の自己発色型感光性感圧記録材料。

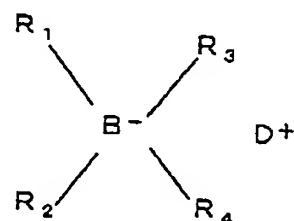
【請求項 6】 水系組成物が水溶性樹脂及び／又は水分散性樹脂であることを特徴とする請求項5記載の自己発色型感光性感圧記録材料。

【請求項 7】 重合性化合物がラジカル付加重合物である請求項1記載の自己発色型感光性感圧記録材料。

【請求項 8】 光開始剤が化学線を吸収して重合性又は架橋性化合物のフリーラジカル重合を開始させるフリーラジカルを発生させる開始剤である請求項1記載の自己発色型感光性感圧記録材料。

【請求項 9】 光開始剤が下記一般式(I)で表せる化合物である請求項6記載の自己発色型感光性感圧記録材料。

【化I】
一般式(I)



式中、D⁺は陽イオン染料部分、R₁、R₂、R₃及びR₄はアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、又はアリル基をあらわす。R₁、R₂、R₃及びR₄は同一でも異なっても良い。

【請求項 10】 色素前駆体が部分骨格中にラクトン、ラクタム、スルトン、スピロピラン、エステル、又はアミドの構造を有する実質的に無色の電子供与型化合物である請求項1記載の自己発色型感光性感圧記録材料。

【請求項 11】 支持体上に、色素前駆体、光開始剤、及び重合性化合物を内包した感光性マイクロカプセルと顕色剤、及びバインダー等を被覆してなる自己発色型感光性感圧記録層上に少なくとも1層以上の保護層を設けてなる自己発色型感光性感圧記録材料において、該保護層中にゼラチンを含む自己発色型感光性感圧記録材料を像露光した後、該自己発色型感光性感圧記録材料全体を加圧し、像様にマイクロカプセルを破壊し、色素画像を形成することを特徴とする完全乾式画像形成方法。

【請求項 12】 保護層に用いるゼラチンがハロゲン化銀写真材料に保護コロイドとして用いられるハロゲン化銀写真用ゼラチンである請求項11記載の完全乾式画像形成方法。

【請求項 13】 保護層に硬化剤を含む請求項11記載の完全乾式画像形成方法。

【請求項 14】 硬化剤がグリオキサール、ホルムアルデヒド、クロロヒドロキシトリアジン、ビニルスルホニルエタン、またはジメチロールウレアである請求項11記載の完全乾式画像形成方法。

【請求項 15】 保護層が多層構造であり、該多層保護層の少なくとも一つが水系塗布組成物である請求項11記載の完全乾式画像形成方法

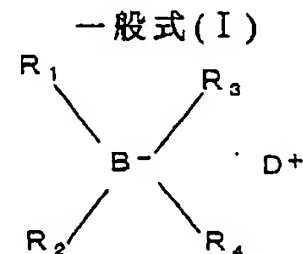
【請求項 16】 水系組成物が水溶性樹脂及び／又は水分散性樹脂である請求項15記載の完全乾式画像形成方法。

【請求項 17】 重合性化合物がラジカル付加重合物である請求項11記載の完全乾式画像形成方法。

【請求項 18】 光開始剤が化学線を吸収して重合性又は架橋性化合物のフリーラジカル重合を開始させるフリーラジカルを発生させる開始剤である請求項11記載の完全乾式画像形成方法。

【請求項 19】 光開始剤が下記一般式(I)で表せる化合物である請求項11記載の完全乾式画像形成方法。

【化I】



式中、D⁺は陽イオン染料部分、R₁、R₂、R₃及びR₄はアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、又はアリル基をあらわす。R₁、R₂、R₃及びR₄は同一でも異なっても良い。

【請求項 20】 色素前駆体が部分骨格中にラクトン、ラクタム、スルトン、スピロピラン、エステル、又はアミドの構造を有する実質的に無色の電子供与型化合物で

ある請求項11記載の完全乾式画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は感光性マイクロカプセルを用いた自己発色型感光性感圧記録材料及びその製造方法に関するものであり、特に高光沢で、塗布欠陥のない自己発色型感光性感圧記録材料、その製造方法の提供及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】可視光を含む放射線に感光するマイクロカプセルを使用した画像形成システムが、米国特許第4,399,209号、同4,419,966号の各明細書に記載されている。これらの画像形成システムは、光硬化可能な又は光軟化可能な感光性組成物を含有したマイクロカプセルを含む層を有する画像形成シートを、画像様に露光し、マイクロカプセルを画像様に硬化或いは軟化させた後、圧力を加えマイクロカプセルを画像様に破壊するものである。この画像形成システムは、画像形成シートと受像シートを加圧現像後、剥離する形態をとる。

【0003】又、米国特許第4,440,846号には、自己発色型の画像形成システムのような形態が記載されている。この自己発色型画像形成システムは、受像材料を重ね合わせ、圧力を加えマイクロカプセルを破壊した後受像材料を剥離する工程を必要とせず、かつ廃棄物も出ないという利点を持つ。該自己発色型画像形成システムは一枚で画像形成が出来る反面保存中に不用意な加圧や摩擦によりカプセルが破壊され汚れが発生したり、画像形成後カプセルより放出されたモノマーが表面にしみ出し、取り扱い安全性の上で問題であるなど不都合な面を有していた。特開平11-119423、及び11-119424ではかかる問題点を改良する為に水溶性樹脂或いは／又は水分散性樹脂を主成分とする保護層を設置する形態が記載されている。該形態の実施においては加圧、摩擦による汚れの発生が改良されるが、水溶性樹脂或いは／又は水分散性樹脂を主成分とする為に、耐水性に問題があり、画像表面への水の付与、浸漬により保護層が剥がれてしまったり、長時間の浸漬により感光層自体が支持体より剥がれてしまうという欠点を有していた。また、フィルム等の支持体上に色素前駆体、光開始剤及び重合性化合物を内包した感光性マイクロカプセルと顕色剤、およびバインダーを積層状態に有した自己発色型感光性感圧記録層上に少なくとも1層以上の保護層を設ける場合、通常デIPPING法、エアナイフによる押し塗布法、スライドホッパーによるビード塗布法、自然落下のカーテン塗布法などの手段により、フィルムやペーパー等の支持体上に塗布、乾燥される。しかし前記特開平11-119423、及び11-119424になる水溶性樹脂の保護層塗布設置において、一般的な乾燥工程はラインが短く、商業ベースに乗せる為

に、高温乾燥となるが、上記保護層に使用する高分子ポリマーは急激な乾燥により、光沢が不足したり、膜の接着力が不足したりなどと言う、いわゆる塗布欠陥という重大な問題点を引き起こしてしまうという欠点を有していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、写真感光材料の製造において、ハロゲン化銀やその他の添加剤の保護コロイドとして、古くから知られているゼラチンを、ゼラチンの水溶液が温度変化による持つゾルゲル変換を利用し、塗布欠陥がなく、高光沢で、耐水性に優れた、自己発色型感光性感圧記録材料及び製造方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】支持体上に、色素前駆体、光開始剤及び重合性化合物を内包した感光性マイクロカプセルと顕色剤、およびバインダー等を用いた自己発色型感光性感圧記録層上に少なくとも1層以上の保護層を設けて成る、自己発色型感光性感圧記録材料において保護層中にハロゲン化銀用保護コロイドとして用いられるゼラチンを含有することで達成できた。

【0006】本発明に用いるゼラチンは写真感光材料に用いられるもので、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチンおよび酵素処理ゼラチン等を含むが、特に限定されるものではない。さらにゼラチンの一部等を合成高分子物質で置き換えることができるほか、いわゆるゼラチン誘導体すなわち分子中に含まれる官能基としての、アミノ其、イミノ其、ヒドロキシ其またはカルボキシル其をそれらと反応しうる基を1個持った試薬で処理、改質したもの、あるいは高分子物質の分子鎖を結合させたグラフトポリマーで置き換えて使用してもよい。

【0007】更に、本発明になる写真用ゼラチンを主成分とする保護層においては、耐水性を付与する為に硬化剤を添加する事ができる。硬化剤としては特に限定は無いが写真用硬膜剤として知られる公知の化合物、特に好ましくはグリオギザール、ホルムアルデヒド、クロロヒドロキシトリアジン、ビニルスルフォニルエタン、ジメチロールウレア等をあげることができる。該硬化剤の添加量は特に限定されないが、ゼラチン当り5%～30重量%が用いられる。特に好ましくは10%～20重量%である。

【0008】本発明になる自己発色型感光性感圧記録層に用いられるバインダーとしては水溶性樹脂又は水分散性樹脂の使用が好ましい。水溶性樹脂としては特に限定は無いが、でんぷん類、アルギン酸化合物、セルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン等の天然高分子化合物、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カルボン酸変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールに代表されるごときポリビニル化合物、ポリアクリル酸アミド、ポリアクリル酸、ビニルビ

ロリドンマレイン酸共重合体等を挙げることが出来る。水分散性樹脂としては、特に限定は無いが、アクリル酸エステル、変性アクリル酸エステル、アクリル酸エステル共重合体、変性アクリル酸エステル共重合体を水に分散したラテックスが好ましく挙げられ、更にはスチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ブタジエン-メタクリレート共重合体、酢酸ビニル-塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体等の水分散ラテックスを挙げることが出来る。

【0009】また、本発明の保護層はゼラチンを単独で使用しても、水溶性樹脂又は水分散性樹脂と併用してもよい。保護層の構成としては、単層でも、又必要に応じて多層としても良い。ゼラチン層と水溶性樹脂又は水分散性樹脂層などの多層コートでもよいし、ゼラチン層の多層コートでもよく、特に限定されるものではない。

【0010】本発明になる多層保護層に用いられるゼラチン以外の保護層は、水溶性樹脂又は水分散性樹脂を主成分とし、特に限定しないが、アルギン酸化合物、セルロース誘導体、カゼイン等の天然高分子化合物、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カルボン酸変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールに代表されるごときポリビニル化合物、ポリアクリル酸アミド、ポリアクリル酸、ビニルピロリドンマレイン酸共重合体等を挙げることが出来る。更に水分散性樹脂としては、特に限定は無いが、アクリル酸エステル、変性アクリル酸エステル、アクリル酸エステル共重合体、変性アクリル酸エステル共重合体を水に分散したラテックス、更にスチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ブタジエン-メタクリレート共重合体、酢酸ビニル-塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体等の水分散ラテックスを挙げることが出来る。

【0011】更に、必要に応じて、ステアリン酸アミド、ワックス類等の滑剤、その他界面活性剤、紫外線吸収剤、蛍光染料、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、防腐剤等の助剤を適宜添加することが出来る。本発明に用いられるゼラチンの塗布量としては、特に限定されないが、通常乾燥量で1~10g、好ましくは3~7g/m²の範囲である。1g/m²以下であると求められる光沢が得られず、10g/m²以上であると記録材料のカラーが悪化する。

【0012】本発明に使用される感光性マイクロカプセルは、先述の米国特許第4,399,209号、同4,419,966号各明細書等に開示された方法に準じ製造することが出来る。即ち該感光性マイクロカプセルは、内部相に光開始剤、重合性化合物を含むものである。それらは典型的な光重合材料、光架橋材料で、化学線を照射することにより増粘又は硬化するものである。

更に上記感光性材料に加え、色素前駆体を含有せしめる。

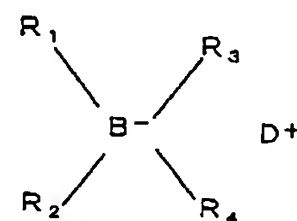
【0013】本発明に措いて用いられる重合性化合物は、ラジカル付加重合又はイオン重合により硬化可能である材料が好ましい。代表的な重合性化合物はエチレン系不飽和有機化合物である。これらの化合物は、好ましくは液体であり、1分子当たりに少なくとも1つの重合性官能基を含有する。より好ましくは、1分子当たりに複数の重合性官能基を有する化合物である。これらの化合物の代表的な例は、トリメチロールプロパントリアクリレート、或いはジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレートの様なアクリル酸エステル。その他、ペンタエリスリトールとアクリル酸又はアクリル酸エステルとの部分的反応によるアクリレートプレポリマー、更には米国特許第3,783,151号、同第3,59,809号各明細書等を開示の多価アルコールのイソシアネート改質アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、及びイタコン酸エステルを挙げることが出来る。これらの重合性化合物は単独であってもよいし、或いは2種類以上を混合したものでもよい。

【0014】光開始剤は化学線を受け上記重合性化合物の重合反応を開始もしくは促進させるもので、芳香族カルボニル化合物、アセトフェノン類、有機過酸化物、ジフェニルハロニウム塩、有機ハロゲン化物2,4,6-置換-S-トリアジン類、2,4,5-トリアリールイミダゾール2量体、アゾ化合物、金属アレーン錯体、チタノセン化合物、染料ボレート錯体等である。本発明の光開始剤は、特開昭62-150242号、同64-60606号、特開平3-20260号、同3-116043号の各公報等々に示されているイオン染料-対イオン化合物を用いることが好ましい。特に好ましいのが、陽イオン染料ボレート錯体であり、一般式(I)で表される化合物である。

【0015】

【化1】

一般式(I)



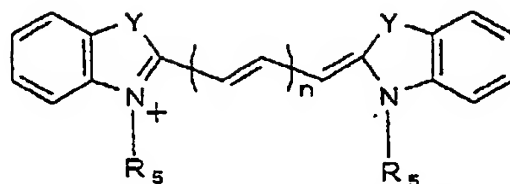
【0016】式中、D⁺は陽イオン染料部分、R₁、R₂、R₃及びR₄はアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、又はアリル基を示す。R₁、R₂、R₃及びR₄は同一でも異なっても良い。有用な染料はボレート陰イオンと光還元性の錯体を形成し、陽イオン性メチン、ポリメチン、トリアリールメタン、インドリン、チアジン、オキサジン及びアクリジン染料である。

更に好ましくは、陽イオン性シアニン、カルボシアニン、ヘミシアニン及びアゾメチン染料である。

* I) のシアニン染料である。

【化2】

【0017】有用な陽イオン染料は、下記一般式 (I) *
一般式 (II)



【0018】式中、nは0、1、2、3、R₅はアルキル基、YはCH=CH、N-CH₃、C(CH₃)₂、O、S、Se、を表す。ボレート陰イオンは、R₁、R₂、R₃及びR₄の少なくとも1個から3個以下までがアルキル基であることが好ましい。アルキル基としては、炭素数20まで、より好ましくは炭素数1から7である。R₁、R₂、R₃及びR₄がアルキル基とアリール基又はアラルキル基との組み合わせであることが好ましく、アリール基3個とアルキル基との組み合わせ（例えば、トリフェニルボレート等）であることが特に好ましい。

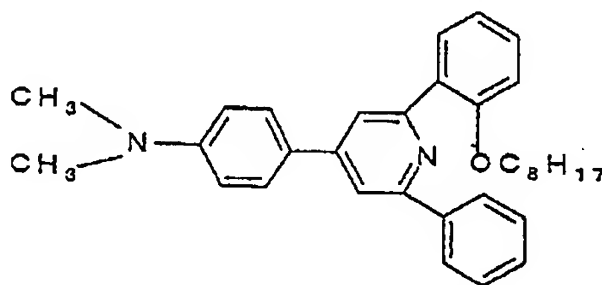
10※無色或いは淡色の電子供与性化合物を挙げることが出来る。この化合物の代表例としては、部分骨格内にラクトン、ラクタム、スルトン、スピロピラン、エステル、又はアミド構造を有する実質上無色の化合物を挙げることができる。例えば、トリアリールメタン化合物、ビスフェニルメタン化合物、キサントン化合物、フルオラン化合物、チアジン化合物、スピロピラン化合物等である。次にイエロー、マゼンタ及びシアンに発色する色素前駆体の具体例を示す。

【0020】

20 【化3】

【0019】本発明に用いられる色素前駆体としては、※
イエロー色素前駆体

Y-1

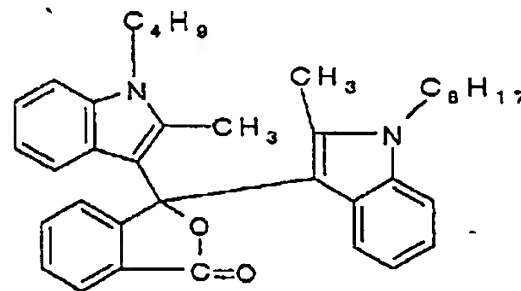


【0021】

マゼンタ色素前駆体

★ ★【化4】

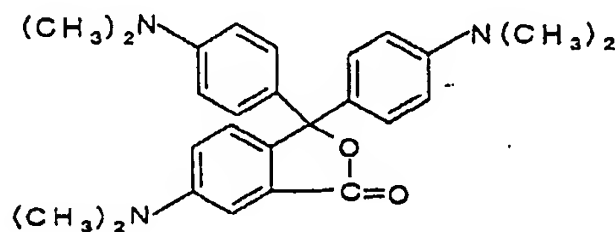
M-1



【0022】

シアン色素前駆体 C-1

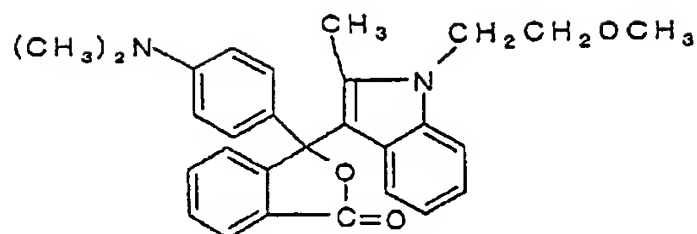
☆ ☆【化5】



【0023】

C-2

* * 【化6】



【0024】本発明に使用される感光性マイクロカプセルは、光応答性を改良するために特開昭62-18537号、同64-91130号の各公報に記載の自動酸化剤として定義されているN,N-ジアルキルアニリン等、特開平2-291561号公報に記載されたメルカプトベンゾチアゾールジスルフィド等の二硫化化合物、特開平2-868号公報に記載されたチオール化合物等の増感剤や保存性の向上のために特開平4-230756公報記載の酸化防止剤等を使用できる。その他紫外線吸収剤や可塑剤など各種添加剤を適宜添加できる。

【0025】本発明の内部相の封入に用いられるマイクロカプセルは、コアセルベーション、界面重合、又は油中での1種類以上のモノマーの重合等を含めた公知のカプセルカプセル化方法を用いて製造することが出来る。適当なカプセル壁形成材の代表的な例として、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースを含めたゼラチン材料（米国特許第2730456号明細書等）、レゾルシノーホルムアルデヒドカプセル壁形成剤（米国特許第3755190号明細書）、イソシアネート壁形成剤（米国特許第3914511号明細書）、イソシアネートポリオール壁形成剤（米国特許第3796669号明細書）、尿素-ホルムアルデヒド壁形成剤、尿素-レゾルシノーホルムアルデヒド（米国特許第4001140号明細書）、或いはメラミン-ホルムアルデヒドとヒドロキシプロピルセルロース（米国特許第4025455号明細書）を挙げることが出来る。

【0026】本発明に使用される感光性マイクロカプセルの平均粒径は、1から25ミクロンの範囲が好ましい。カプセルの大きさは解像力等の写真特性上粒径の小さい、粒度分布が狭いものが好ましいが、加圧による破壊のし易さ、又支持体の孔や繊維中への消失などのトラブルを考慮し、3から15ミクロン、特に3から10ミクロンに調製することが好ましい。

【0027】該マイクロカプセルは顕色剤の分散液、及び本発明の必須構成成分たるバインダーと混合し紙又はフィルム支持体上に塗布し自己発色型感光性感圧記録層とすることができる。その際のマイクロカプセルと顕色剤の分散液は固形分の重量比で、2/8から8/2の割合で適宜剤使用することができるが、4/6から6/4の割合が特に好ましい。

【0028】本発明においての、自己発色型感光性感圧※50

※記録層の塗布形成方法としては、ブレード塗布法・エアナイフ塗布法・グラビア塗布法・ロールコーティング塗布法・バー塗布法、落下カーテン塗布法等の公知の塗布法を用いることができる。

【0029】さらに、カール防止のためにバックコートを実施したり、ジャミング防止のために導電処理を行う等の感圧記録材料の製造分野における各種の公知の技術を必要に応じて付加することが出来る。

【0030】自己発色型感光性感圧記録層は上記各塗布液成分を混合攪拌した後支持体に塗布するか、もしくはカプセルを含む塗布液と顕色剤を含む塗布液を別個に調整し支持体に積層塗布することにより得られる。塗布量は特に限定されないが乾燥重量で5から30 g/m²程度である。

【0031】又該自己発色型感光性感圧記録層においては、感光性マイクロカプセル、顕色剤、バインダーの他に、スチルト剤、無機顔料又は有機顔料、分散剤、紫外線吸収剤、その他消泡剤、蛍光染料、着色染料等の各種助剤を適宜添加する事が出来る。

【0032】顕色剤としては、一般にノンカーボン紙に使用されている顕色剤の中から選択することが出来る。具体的には、酸性白土、活性白土、アタバルジャイト、有機酸、例えば、タンニン酸、没食子酸、芳香族カルボン酸、例えば、安息香酸、サリチル酸、3,5-ジ(α-メチルベンジル)サリチル酸及びそれらの多価金属塩、例えば亜鉛塩、アルミニウム塩、マグネシウム塩等、フェノール樹脂、例えばフェノールホルムアルデヒド樹脂、フェノールアセチレン樹脂、及び該フェノール樹脂の多価金属塩等を挙げることが出来る。又シュケネクタディー化学社製になるHRJ4250、HRJ4542として取得可能なフェノール-サリチル酸亜鉛誘導体-ホルムアルデヒド縮合物も有用である。特に好ましい顕色剤は、芳香族カルボン酸または芳香族カルボン酸その多価金属塩、フェノール樹脂又はその多価金属塩である。これらの顕色剤は、2種以上を混合して用いても良い。

【0033】本発明に使用する支持体としては、可とう性のあるシート状の物であれば特に限定するものではなく、例えばグラシン紙、上質紙、アート紙等の一般紙、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド等のプラスチックフィルム、及び、これらの合成繊維からなる合成紙や不織布、合成樹脂を

紙の片面又は両面にラミネートしたラミネート紙、金属箔、金属化紙、蒸着紙、ホログラム処理を施した不透明シート、マイカ紙、ガラスペーパー等も使用できる。これらのプラスチックフィルムや合成樹脂は、無機顔料や有機顔料により不透明化出来る。

【0034】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。

《実施例》

実施例 1

I 感光性マイクロカプセルの調製

I-1 マゼンタマイクロカプセルの調製

特開昭2-298340記載の実施例を参考に感光性マイクロカプセルを調製した。

A. 内相の調製

① トリメチロールプロパントリアクリレート (TMP TA) 105 g 及びジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート (DPHPA) 45 g をビーカーに加え約90℃で30分間加熱した。

② 攪拌しながら色素前駆体 (M-1) 20 g を加え溶解した。更に90℃で、30分間過熱攪拌し、70℃まで除冷した。

③ 攪拌しながら、光開始剤 (1, 1'-ジ-n-ヘプチル-3, 3, 3', 3'-テトラメチルインドカルボシアニントリフェニル-n-ブチルボレート) 0.5 g を加え、更に、70℃で30分間攪拌した。

④ 攪拌しながら、DIDMA (2, 6-ジイソプロピル-N, N-ジメチルアニリン) 1.0 g を加え、5分間攪拌した。

⑤ 2-メルカプトベンゾチアゾールジスルフィド 0.5 g を加え20分間攪拌した。

⑥ デュラネート24A-90PX (旭化成製ポリイソシアネート) 10 g を加え、70℃に保った。

【0035】B. 外相の調製

① 水430 g をビーカーに加え、オーバーヘッドミキサーで500 rpm で攪拌した。

② Varsa TL502 (ナショナルスターチ製スルホン化ポリエチレン) 8.0 g をゆっくりと加え更に500 rpm で15分間攪拌した。

③ ペクチン12.65 g 及び炭酸水素ナトリウム0.24 g を混合し、1500 rpm で添加し、更に2時間攪拌した。

④ NaOH を用いて pH 6.0 に調整し、更に3000 rpm で10分間攪拌した。

C. 外相内での内相の乳化

① 約30秒間で内相を外相に添加した。

② 300 rpm で15分間乳化攪拌を行い、エマルジ*

マイクロカプセル分散液 (A)

マイクロカプセル分散液 (B)

マイクロカプセル分散液 (C)

* ヨンを形成した。

【0036】D. メラミンホルムアルデヒド外壁の形成
① 水250 g をビーカーにとり、攪拌しながらメラミン22.2 g を加えた。

② 攪拌しながら、37%ホルムアルデヒド36.5 g を加えた。

③ 60℃まで加熱し、60℃で1時間反応させた。

(メラミンホルムアルデヒド予備縮合物の形成)

④ 乳化の攪拌速度を1500 rpm に調整し、メラミンホルムアルデヒド予備縮合物をCのエマルジョンに注入した。

⑤ 燐酸を用い pH 6.0 に調整した。

⑥ 引き続き70℃で60分間硬化させ上記内相部を芯に持つマイクロカプセルを形成した。

⑦ 25%尿素水溶液を46.2 g 加え、さらにそのまま60分間攪拌し続けた。

⑧ 攪拌速度を500 rpm とし、20%NaOH 10 g を加え、室温まで冷却した。

⑨ 更にそのまま室温下で一晩攪拌し、マイクロカプセル分散液 (A) を得た。得られたマイクロカプセルの粒子径は2~12 μm であり、大半は6~7 μm であった。又、島津製作所製電子式水分計により固形濃度を測定したところ、25.2重量%であった。

【0037】I-2 シアンマイクロカプセルの調製

I-1 マゼンタマイクロカプセルの調製の記載において、色素前駆体M-1に変えて色素前駆体C-1を20 g 加え、更に光開始剤を、1, 1'-ジ-n-ヘプチル-3, 3, 3', 3'-テトラメチルインドジカルボシアニントリフェニル-n-ブチルボレート0.85 g に変え、マイクロカプセル分散液 (B) を得た。得られたマイクロカプセル (B) の粒子径は2~12 μm であり、大半は6~7 μm であった。又、固形濃度を測定したところ、26.3重量%であった。

【0038】I-3 イエローマイクロカプセルの調製

I-1 マゼンタマイクロカプセルの調製の記載において、色素前駆体M-1に変えて色素前駆体Y-1を20 g 加え、更に光開始剤を3, 3-ジメチル-1-ヘプチルインド-3'-ヘプチルチアシアニントリフェニル-n-ブチルボレート0.8 g に変えて、マイクロカプセル分散液 (C) を得た。得られたマイクロカプセル (C) の粒子径は5~10 μm であり、大半は6~8 μm であった。又、固形濃度を測定したところ、27.5重量%であった。

【0039】II 感光液の調整及び塗布

1) により得られたマイクロカプセル分散液を下記に従い混合し感光液 (I) を調製した。

6.03 g

6.86 g

5.18 g

13

14

Nipole LX-852 (日本ゼオン(株)製)

(固形分45重量%)

2.22g

HRJ4250 (Schenectady化学製)

(固形分33重量%)

21.97g

イオン交換水

7.74g

調製した感光液は、酸化チタン練りこみ125 μ の白色不透明PET上に乾燥後の重量が、15g/m²となるように塗布し自己発色型感光性感圧記録層を形成した。*

*【0040】引き続き該各塗布物の塗布面上保護層を形成すべく、下記組成になる保護層形成塗布物を調整した。

●比較・保護層形成塗布物(I)

ソープフリー型アクリルエマルジョン、アクリセットSA-532

((株) 日本触媒製) (固形分25重量%)

16.10g

グリオギザール(固形分40%)

1.50g

ベレックスOTP(花王(株)製)

(固形分5%)

1.00g

スノーテックスC(日産化学)

(固形分20%)

1.00g

水

30.40g

●本発明・保護層形成塗布物(II)

写真用ゼラチン

4.03g

グリオギザール(固形分40%)

1.50g

ベレックスOTP(花王(株)製)

(固形分5%)

1.00g

スノーテックスC(日産化学)

(固形分20%)

1.00g

水

42.47g

調整した保護層形成塗布物(I)(II)を乾燥後の塗布量が5g/m²塗布乾燥となるように塗布し保護層を形成し、自己発色型感光性感圧記録材料(I)(比較例)、及び自己発色型感光性感圧記録材料(II)(本発明)を得た。さらに、該自己発色型感光性感圧記録材料に比較・保護層形成塗布物(I)を乾燥後の塗布量が3g/m²塗布乾燥となるように塗布し保護層を形成したのち、さらに該保護層上に本発明・保護層形成塗布物(II)を乾燥後の塗布量が3g/m²塗布乾燥となるように塗布し、3層塗布になる本発明試料、自己発色型感光性感圧記録材料(III)を作成した。

【0041】得られた自己発色型感光性感圧記録材料

(I)～(III)の塗布欠陥を目視で判定し、光沢度※

※(日本電色工業(株)製/ハンディー光沢計PG-1)を測定した。次いで得られた自己発色型感光性感圧記録材料(I)～(III)に対し、カラーポジ原稿を通しRed, Green, Blueフィルターを介して露光した。露光後、加圧ローラーを通し圧力現像を施した。次いで更に60℃のオーブンに1分間保持しカラー発色を促進させた。結果、該自己発色型感光性感圧記録材料(I)～(III)それぞれに良好なフルカラー画像を得た。

【0042】後該画像形成法を用いて、画像を形成し、マクベス濃度計TR927を用いて画像濃度を測定し、自己発色型感光性感圧記録材料(I)を比較サンプルとして、相対比較した。結果を表に示す。

	写真性						塗布面状	接着性 セロテープ 剥離	光沢度 = 60 度	耐水性*
	Dmax			Dmin						
	C	M	Y	C	M	Y				
記録材料 (Ⅰ) (比較)	1.60	1.58	1.40	0.08	0.07	0.10	△	△	40	△
記録材料 (Ⅱ) (本発明)	1.78	1.73	1.53	0.08	0.07	0.10	◎	◎	90	◎
記録材料 (Ⅲ) (本発明)	1.75	1.70	1.50	0.08	0.07	0.10	◎	◎	95	◎

耐水性* : 表面に水滴下2分放置後拭き取り。

表示の様に比較に用いた自己発色型感光性感圧記録材料★50★(I)は、塗布面が不均表示の様に比較に用いた自己発

色型感光性感圧記録材料(I)は、塗布面が不均一であり塗布乾燥ムラを原因とする縮緬皺上のムラや、泡の破裂跡等が散見された。又、セロテープ(登録商標)による剥離テストにおいて若干の膜はがれが確認された。さらに、水滴下テストにおいては拭き取り後若干の水滴跡が見られた。一方、本発明になる自己発色型感光性感圧記録材料(II)は欠陥の無い均一な塗布物が得られ、同時に高い光沢性を得ることが出来た。さらにゼラチン保護層になる本発明・保護層形成塗布物(II)の塗布量を60%に減らし、さらに本発明・保護層形成塗布物(I)を中間層とし用い、3層構造とした自己発色型感光性感圧記録材料(III)においても、自己発色型感

光性感圧記録材料(II)と同様高光沢で、均一性に優れた塗布物を得ることが出来た。又、セロテープ剥離においても膜はがれは全く見られず高い接着強度を示した。さらに水滴下テストにおいても拭き取り跡は見られず高い耐水性を示した。又画像特性においてもカブリ濃度が低く、高い最大濃度を有する良好なフルカラー画像を得た。

【0043】

【発明の効果】本発明の実施により、画像特性を損なうことなく均一性に優れ塗布欠陥がなく、高光沢で耐水性の高い、更には接着性に優れた自己発色型感光性感圧記録材料を得ることができた。

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the NCIP, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 07:21:38 JST 03/05/2006

Dictionary: Last updated 03/03/2006 / Priority: 1. Chemistry / 2. Manufacturing/Quality / 3. Natural sciences

FULL CONTENTS

[Claim(s)]

[Claim 1] The photosensitive microcapsule and developer which included the pigment precursor, the photoinitiator, and the polymerization nature compound on the base material, And self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material characterized by containing gelatin in this protection layer in the self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material which prepares at least one or more-layer protection layer on the self-coloring type photosensitivity pressure sensitive recording layer which covers a binder etc.

[Claim 2] Self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material according to claim 1 characterized by the gelatin used for a protection layer being gelatin for silver halide photography used for silver-halide-photography material as protective colloid.

[Claim 3] Self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material characterized by containing a curing agent in a protection layer.

[Claim 4] Self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material according to claim 3 whose curing agents are glyoxal, formaldehyde, chloro hydroxy triazine, vinyl sulfonyl ethane, and dimethylol urea.

[Claim 5] Self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material according to claim 1 which a protection layer is multi-layer construction and is characterized by at least one of these the multilayer protection layers consisting of a basin system coating composition.

[Claim 6] Self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material according to claim 5 characterized by basin system constituents being water soluble resin and/or water dispersibility resin.

[Claim 7] Self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material according to claim 1 whose heavy synthetic compound is a radical addition-polymerization thing.

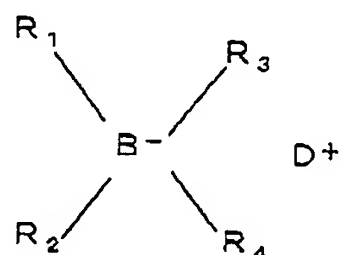
[Claim 8] Self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material according to

claim 1 which is the initiator made to generate the free radical which a photoinitiator absorbs chemical rays and is made to start the free radical polymerization of polymerization nature or a cross-linkability compound, and in which it deals.

[Claim 9] Self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material according to claim 6 which is the compound which a photoinitiator can express with a following general formula (I).

[**I]

一般式(I)



As for D+, a cation color portion, R1, R2, R3, and R4 express an alkyl group, an aryl group, an aralkyl group, an alkenyl group, an alkynyl group, a cycloalkyl group, or an allyl group among a formula. R1, R2, R3, and R4 may be the same, or may differ.

[Claim 10] Self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material according to claim 1 with which a pigment precursor has the structure of lactone, lactam, sultone, SUPIRO pyrane, ester, or amide in a partial frame and which is a colorless electron release type compound substantially.

[Claim 11] The photosensitive microcapsule and developer which included the pigment precursor, the photoinitiator, and the polymerization nature compound on the base material, And it sets into the self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material which prepares at least one or more-layer protection layer on the self-coloring type photosensitivity pressure sensitive recording layer which covers a binder etc. The perfect dry type image formation method characterized by pressurizing this whole self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material, destroying a microcapsule in the image, and forming a pigment picture after image Mr. exposing the self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material which contains gelatin in this protection layer.

[Claim 12] The perfect dry type image formation method according to claim 11 that the gelatin used for a protection layer is gelatin for silver halide photography used for silver-halide-photography material as protective colloid.

[Claim 13] The perfect dry type image formation method according to claim 11 which contains a curing agent in a protection layer.

[Claim 14] The perfect dry type image formation method according to claim 11 that a curing agent is glyoxal, formaldehyde, chloro hydroxy triazine, vinyl sulfonyl ethane, or dimethylol urea.

[Claim 15] The perfect dry type image formation method according to claim 11 that a protection layer is multi-layer construction and at least one of these the multilayer protection layers is a basin system coating composition [Claim 16] The perfect dry type image formation method according to claim 15 that basin system constituents are water soluble resin and/or water dispersibility resin.

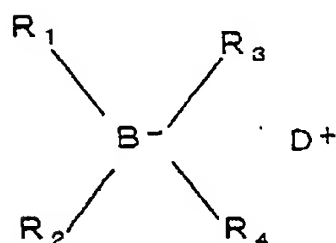
[Claim 17] The perfect dry type image formation method according to claim 11 that a heavy synthetic compound is a radical addition-polymerization thing.

[Claim 18] The perfect dry type image formation method according to claim 11 which is the initiator made to generate the free radical which a photoinitiator absorbs chemical rays and is made to start the free radical polymerization of polymerization nature or a cross-linkability compound, and in which it deals.

[Claim 19] The perfect dry type image formation method according to claim 11 that a photoinitiator is the compound which can express with a following general formula (I).

[**I]

一般式 (I)



As for D⁺, a cation color portion, R₁, R₂, R₃, and R₄ express an alkyl group, an aryl group, an aralkyl machine, an alkenyl machine, an alkynyl group, a cycloalkyl machine, or an allyl group among a formula. R₁, R₂, R₃, and R₄ may be the same, or may differ.

[Claim 20] The perfect dry type image formation method according to claim 11 which is a colorless electron release type compound substantially that a pigment precursor has the structure of lactone, lactam, sultone, SUPIRO pyrane, ester, or amide in a partial frame.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material which used the photosensitive microcapsule, and its manufacture method, is especially high gloss and relates to offer of self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material without a spreading defect, and its manufacture method, and the image formation method.

[0002]

[Description of the Prior Art] The image formation system which uses the microcapsule exposed in the radiation containing visible light is written in each Description of U.S. Pat. No. 4,399,209 and said 4,419,966 numbers. After these image formation systems expose the image formation sheet which has the layer containing the microcapsule containing the photosensitive constituent in which ***** softening in which photo-setting is possible is possible in the picture and make the picture harden or soften a microcapsule, they apply a pressure and destroy a microcapsule in the picture. It is. This image formation system takes the form which exfoliates an image formation sheet and a television sheet after pressurization development.

[0003] Moreover, to U.S. Pat. No. 4,440,846, a form like a self-coloring type image formation system is indicated. This self-coloring type image formation system piles up television material, and does not need the process which exfoliates the back bracket image material which applied the pressure and destroyed the microcapsule, and has the advantage that waste does not come out, either. While image formation had come out by one sheet, the capsule was destroyed by pressurization and friction unprepared during preservation, the soil was generated, or the monomer emitted from the capsule after image formation oozed out on the surface, and this self-coloring type image formation system had an inconvenient field, such as being on a problem on handling safety. By publication number 11.119423 and 11-119424, in order to improve this problem, the form which installs the protection layer which uses water soluble resin,/, or water dispersibility resin as a principal component is indicated. Although a development of the soil by pressurization and friction is improved in operation of this form, In order to use water dispersibility resin as a principal component, water soluble resin or/has a problem in a water resisting property, and had the fault that a protection layer will separate by grant of the water on the surface of a picture, and immersion, or the photosensitive layer itself will separate from a base material by prolonged immersion. Moreover, the photosensitive microcapsule and developer which included the pigment precursor, the photoinitiator, and the polymerization nature compound on base materials, such as a film, And means, such as an extrusion method of application usually according to the DEIPPINGU method and an air knife, a bead method of application with a slide hopper, and a curtain method of application of a natural fall when preparing at least one or more-layer protection layer on a self-coloring type photosensitivity pressure sensitive recording layer with a binder at a lamination state It is applied on base materials, such as a film and a paper, and dries. However, the polymer polymer which a general drying stage has a short line, it becomes high temperature desiccation in protection layer spreading installation of said JP,11-119423,A and the water soluble resin set to 11-119424 in order to put on a commercial base, but is used for the above-mentioned protection layer is rapid desiccation. that gloss runs short or membranous adhesive strength is insufficient **** -- etc. -- ** -- it had the fault to say of causing the serious problem

what is called of a spreading defect.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In manufacture of a photographic material, the purpose of this invention as protective colloid of a silver halide or other additives The sol gel transformation which it has according [the aqueous solution of gelatin] the gelatin known for many years to a temperature change is used, there is no spreading defect, it is high gloss and self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material and the manufacture method excellent in the water resisting property are offered.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The photosensitive microcapsule and developer which included the pigment precursor, the photoinitiator, and the polymerization nature compound on the base material, And it has attained by containing the gelatin used as protective colloid for silver halides into a protection layer in the self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material which prepares at least one or more-layer protection layer on the self-coloring type photosensitivity pressure sensitive recording layer using a binder etc.

[0006] Although the gelatin used for this invention is used for a photographic material and contains liming gelatin, acid treatment gelatin, enzyme treatment gelatin, etc., it is not limited in particular. [furthermore, can replace a part of gelatin by a synthetic macromolecule substance, and also] As a functional group contained in what is called a gelatin derivative, i.e., a molecule You may replace and use it by the thing processed and reformed or the graft polymer which combined the chain of the high polymer with a reagent with one group which can react amino **, imino **, hydroxy **, or carboxyl ** with them.

[0007] Furthermore, in the protection layer which uses as a principal component the photographic gelatin which becomes this invention, in order to give a water resisting property, a curing agent can be added. carrying out as a hardener for photographs, although there is no limitation in particular as a curing agent -- ***** -- a well-known compound -- glyoxal, formaldehyde, chloro hydroxy triazine, vinyl sulfonyl ethane, dimethylol urea, etc. can be raised especially preferably. Although the loadings in particular of this curing agent is not limited, 5% - 30 weight % per gelatin are used. They are 10% - 20 weight % especially preferably.

[0008] As a binder used for the self-coloring type photosensitivity pressure sensitive recording layer which becomes this invention, use of water soluble resin or water dispersibility resin is desirable. Although there is no limitation in particular as water soluble resin, starch, an alginic acid compound, Naturally-occurring-polymers compounds, such as a cellulosic, casein, and gelatin, polyvinyl alcohol, A polyvinyl compound, polyacrylic acid amide, polyacrylic acid, a vinyl-pyrrolidone maleic acid copolymer, etc. can be mentioned at the time represented by denaturation polyvinyl alcohol, such as silanol denaturation polyvinyl alcohol and carboxylic acid denaturation polyvinyl alcohol. Although there is no limitation in particular as water

dispersibility resin, acrylic ester, denaturation acrylic ester, the latex which distributed the acrylic ester copolymer and the denaturation acrylic ester copolymer in water -- ** -- [it is mentioned preferably and] Furthermore, moisture powder latex, such as a styrene butadiene copolymer, a styrene maleic anhydride copolymer, a butadiene methacrylate copolymer, a vinyl acetate chlorination vinyl ethylene copolymer, and a vinylidene chloride acrylonitrile copolymer, can be mentioned.

[0009] Moreover, the protection layer of this invention may use gelatin independently, or may use it together with water soluble resin or water dispersibility resin. As composition of a protection layer, it is good also as a multilayer also with a lamina if needed. A multilayer coat with a gelatin layer, water soluble resin, or a water dispersibility resin layer is sufficient, the multilayer coat of a gelatin layer is sufficient, and it is not limited in particular.

[0010] [protection layers other than the gelatin used for the multilayer protection layer which becomes this invention] Although water soluble resin or water dispersibility resin is used as a principal component and limited in particular, an alginic acid compound, Naturally-occurring-polymers compounds, such as a cellulosic and casein, polyvinyl alcohol, A polyvinyl compound, polyacrylic acid amide, polyacrylic acid, a vinyl-pyrrolidone maleic acid copolymer, etc. can be mentioned at the time represented by denaturation polyvinyl alcohol, such as silanol denaturation polyvinyl alcohol and carboxylic acid denaturation polyvinyl alcohol. Although there is no limitation in particular as water dispersibility resin, furthermore, acrylic ester, The latex which distributed denaturation acrylic ester, the acrylic ester copolymer, and the denaturation acrylic ester copolymer in water, Furthermore, moisture powder latex, such as a styrene butadiene copolymer, a styrene maleic anhydride copolymer, a butadiene methacrylate copolymer, a vinyl acetate chlorination vinyl ethylene copolymer, and a vinylidene chloride acrylonitrile copolymer, can be mentioned.

[0011] Furthermore, assistants, such as lubricant, such as octadecanamide and waxes, the other world side activator of those, an ultraviolet ray absorbent, fluorescent dye, an antistatic agent, an antiblocking agent, and antiseptics, can be added suitably if needed. Although not limited especially as coverage of the gelatin used for this invention, 1-10g is usually the range of 3-7g/m² preferably in the amount of desiccation. The gloss called for as it is 1g/m² or less is not obtained, but if it is 10g/m² or more, curl of record material will get worse.

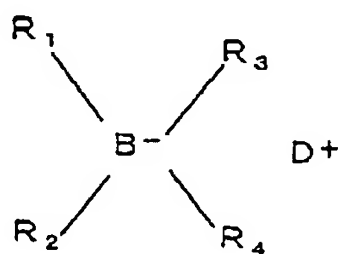
[0012] The photosensitive microcapsule used for this invention can be manufactured according to the method indicated by U.S. Pat. No. 4,399,209 of point **, No. 4,419,966 each of this Description, etc. That is, this photosensitive microcapsule contains a photoinitiator and a polymerization nature compound in an internal phase. They are a typical photopolymerization material and an optical bridge formation material, and are thickened or hardened by irradiating chemical rays. Furthermore, a pigment precursor is made to contain in addition to the above-mentioned photosensitive material.

[0013] A ***** polymerization nature compound has a desirable material which can be hardened by radical addition polymerization or ionic polymerization to this invention. A typical polymerization nature compound is an ethylene system unsaturation organic compound. These compounds are liquids preferably and contain at least one polymerization nature functional group per molecule. It is the compound which has two or more polymerization nature functional groups in per molecule more preferably. The typical example of these compounds is acrylic ester like trimethylolpropane triacrylate or dipentaerythritol hydroxy pentaacrylate. In addition, pentaerythritol, acrylic acid, or the acrylate prepolymer by a partial reaction with acrylic ester, furthermore, U.S. Pat. No. 3,783,151 -- said -- isocyanate reforming acrylic ester of the polyhydric alcohol of an indication, methacrylic ester, and itaconate can be mentioned in the 3rd, No. 59,809 each Description, etc. What may be independent or mixed two or more kinds is sufficient as these polymerization nature compounds. [0014] A photoinitiator is what receives chemical rays, and starts or promotes the polymerization reaction of the above-mentioned polymerization nature compound. An aromatic series carbonyl compound, acetophenone, organic peroxide, a diphenyl HARONIUMU salt, They are organic halide 2, 4, 6-displacement-S-triazine, 2, 4, 5-thoria reel imidazole dimer, an azo compound, a metal arene complex, a titanocene compound, a color borate complex, etc. As for the photoinitiator of this invention, it is desirable to use the ion color-counter ion compound shown in each gazette of a JP,62-150242,A number, 64-60606, JP,H3-20260,A, and 3-116043 etc. A cation color borate complex is especially desirable, and it is the compound expressed with a general formula (I).

[0015]

[Formula 1]

一般式 (I)

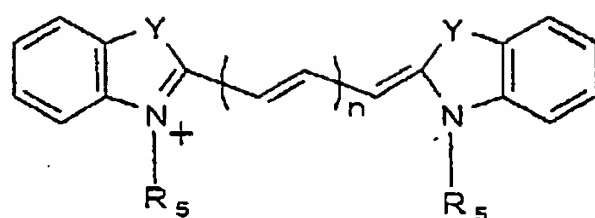


[0016] As for D+, a cation color portion, R1, R2, R3, and R4 show an alkyl group, an aryl group, an aralkyl machine, the Al Caleel machine, an alkenyl machine, an alkynyl group, a cycloalkyl machine, or an allyl group among a formula. R1, R2, R3, and R4 may be the same, or may differ. A useful color forms a borate anion and the complex of photoreduction nature, and are cation nature methine, poly methine, thoria reel methane, indoline, thiazin, oxazin, and acridine dye. Furthermore, they are cation nature cyanine, carbocyanine, a hemicyanine, and an azomethine color preferably.

[0017] A useful cation color is a cyanine dye of a following general formula (II).

[Formula 2]

一般式 (II)



[0018] As for n , an alkyl group and Y express $\text{CH}=\text{CH}$, N-CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, O , S , and Se 0, 1, 2, 3, and R_5 among a formula. As for a borate anion, it is desirable that from at least one of R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 to three or less pieces are alkyl groups. As an alkyl group, they are carbon numbers 1-7 more preferably to a carbon number 20. It is desirable that R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 are combination with an alkyl group, an aryl group, or an aralkyl machine, and it is desirable that they are especially the combination (for example, triphenyl borate etc.) of three aryl groups and alkyl groups.

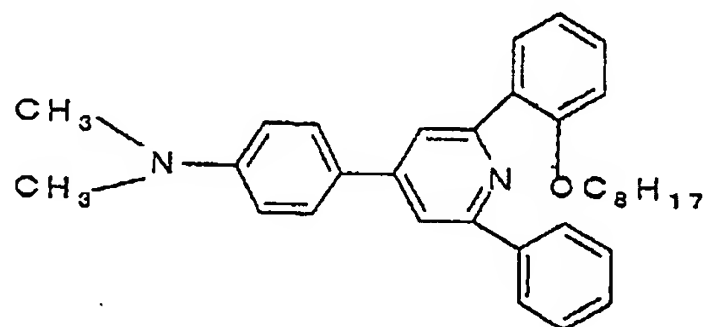
[0019] As a pigment precursor used for this invention, the electron-donative compound of colorlessness or light color can be mentioned. As an example of representation of this compound, the compound of the substance top colorlessness which has lactone, lactam, sultone, SUPIRO pyrane, ester, or amide structure can be mentioned in a partial frame. For example, they are a thoria reel methane compound, a bis-phenyl methane compound, a xanthene compound, a fluoran compound, a thiazin compound, a SUPIRO pyrane compound, etc. Next, the example of the pigment precursor which colors in yellow, magenta, and cyanogen is shown.

[0020]

[Formula 3]

イエロー色素前駆体

Y - 1

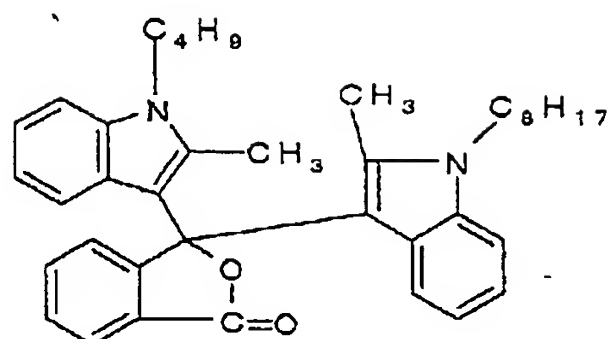


[0021]

[Formula 4]

マゼンタ色素前駆体

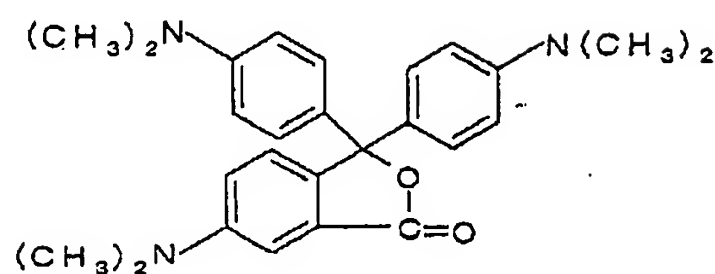
M-1



[0022]

[Formula 5]

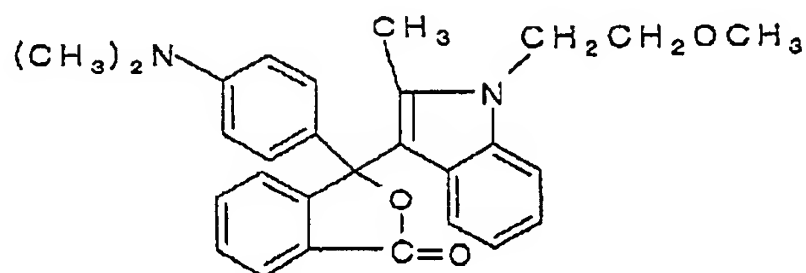
シアン色素前駆体 C-1



[0023]

[Formula 6]

C-2



[0024] [the photosensitive microcapsule used for this invention] N and N-dialkyl aniline defined as each gazette of a JP,62-18537,A number and 64-91130 as an autoxidation agent of a description in order to improve an optical response, An antioxidant given in a JP,4-230756,A gazette etc. can be used for improvement in sensitizers, such as 2 sulfuration compounds, such as mercaptobenzothiazole disulfide indicated to JP,H2-291561,A, and thiol compounds indicated to JP,H2-868,A, or a keeping quality. In addition, the **** addition of the various additives, such as an ultraviolet ray absorbent and a plasticizer, can be carried out.

[0025] The microcapsule used for enclosure of the internal phase of this invention can be manufactured using the well-known capsule encapsulation method including a coacervation, interfacial polymerization, or the polymerization of one or more kinds of monomers in the inside of an oil. As a typical example of suitable capsule wall formation material, gum arabic, polyvinyl alcohol, Gelatin material including carboxymethylcellulose (U.S. Pat. No. 2730456 Description etc.), A REZORUSHI Nord formaldehyde capsule wall formation agent (U.S. Pat. No. 3755190

Description), An isocyanate wall formation agent (U.S. Pat. No. 3914511 Description), an isocyanate polyol wall formation agent (U.S. Pat. No. 3796669 Description), A urea-formaldehyde wall formation agent, urea-resorcinol formaldehyde (U.S. Pat. No. 4001140 Description) or melamine formaldehyde, and hydroxypropylcellulose (U.S. Pat. No. 4025455 Description) can be mentioned.

[0026] The mean particle diameter of the photosensitive microcapsule used for this invention has the desirable range of 1 to 25 microns. Although the size of a capsule has a desirable thing with narrow particle size distribution with small photograph characteristics top grain sizes, such as resolving power, it is desirable to prepare 15 microns from 3 especially to 3 to 10 microns in consideration of troubles, such as the ease of carrying out of destruction by pressurization, and a hole of a base material, elimination into fiber.

[0027] It can mix with the dispersion liquid of a developer, and the indispensable constituent slack binder of this invention, and this microcapsule can be applied on paper or a film base material, and can be used as a self-coloring type photosensitivity pressure sensitive recording layer. Although the microcapsule in that case and the dispersion liquid of a developer are the bulk densities of solid content and it can be ****-agent-used at a rate of 2/8 to 8/2, especially the rate of 4/6 to 6/4 is desirable.

[0028] As the spreading formation method of a self-coloring type photosensitivity pressure sensitive recording layer in this invention, a method of application with well-known braid method of application, air-knife coating method, engraved-roll coating method, roll coating method of application and bar method of application, fall curtain method of application, etc. can be used.

[0029] Furthermore, a back coat can be given for curl prevention, or various kinds of well-known technology in the manufacturing field of pressure-sensitive recording material, such as performing electric conduction treatment for jamming prevention, can be added if needed.

[0030] After a self-coloring type photosensitivity pressure sensitive recording layer carries out mixed churning of each above-mentioned coating liquid component, it is obtained by adjusting separately the coating liquid which applies to a base material or contains a capsule, and the coating liquid containing a developer, and carrying out lamination spreading at a base material. Although coverage in particular is not limited, it is about 5 to 30g/m² in dry weight.

[0031] In a **** self-coloring type photosensitivity pressure sensitive recording layer, **** addition of the various assistants other than a photosensitive microcapsule, a developer, and a binder, such as a SUCHIRUTO agent, an inorganic pigment or an organic pigment, a dispersant, an ultraviolet ray absorbent, other defoaming agents, fluorescent dye, and a coloring color, can be carried out.

[0032] As a developer, it can choose from the developers currently generally used for non carbonic paper. Specifically Acid clay, activated clay, ATABARUJAITO, an organic acid For

example, tannic acid, gallic acid, and aromatic carboxylic acid, for example, benzoic acid, Salicylic acid, 3, and 5-G (alpha-methylbenzyl) salicylic acid and those polyvalent metallic salt, For example, polyvalent metallic salt of a phenol resin, for example, phenol formaldehyde resin, phenol acetylene resin, and this phenol resin, such as zinc salt, an aluminium salt, and magnesium salt, etc. can be mentioned. Moreover, a phenol salicylic acid zinc derivative-formaldehyde condensate acquirable as HRJ4250 which becomes SHUKE nectar dee chemistry company make, and HRJ4542 is also useful. Especially a desirable developer is aromatic carboxylic acid or polyvalent metallic salt of *****, a phenol resin, or its polyvalent metallic salt. These developers may mix two or more sorts, and may be used.

[0033] It is not what will be limited especially if it is the thing of the existing shape of a flexible sheet as a base material used for this invention. For example, general newspapers, such as a glassine paper, paper of fine quality, and art paper, polyethylene terephthalate, Plastic films, such as polypropylene, polyethylene, and polyamide, And the laminated paper which laminated the synthetic paper, nonwoven fabric, and synthetic resin which consist of these synthetic fibers to one side or both sides of paper, a metallic foil, a metallized paper, vacuum evaporation paper, the opaque sheet that performed hologram treatment, a mica paper, glass paper, etc. can be used. These plastic films and synthetic resins can be opacified with an inorganic pigment or an organic pigment.

[0034] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited only to an example.

<<Example>>

. 1l The photosensitive microcapsule was prepared for the example of the preparation I-1 magenta microcapsule of a photosensitive microcapsule given in preparation JP,2-298340,A to reference.

A. The internal phase's preparation ** trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) 105g and dipentaerythritol hydroxy pentaacrylate (DPHPA) 45g were added to the beaker, and it heated for 30 minutes at about 90 degrees C.

** Agitating, 20g of pigment precursors (M-1) were added, and it dissolved. At 90 more degrees C, overheating churning was carried out for 30 minutes, and gradual cooling was carried out to 70 degrees C.

** Agitating, 0.5g of photoinitiators (the 1 and 1'-G n-heptyl 3, 3, 3', 3', - tetramethyl INDO carbocyanine triphenyl n-butyl borate) were added, and it agitated for 30 minutes at 70 degrees C further.

** Agitating, DIDMA (2, 6-diisopropyl N, N dimethylaniline) 1.0g was added, and it agitated for 5 minutes.

** 2-mercaptobenzothiazole disulfide 0.5g was added and it agitated for 20 minutes.

** Duranate 24A-90PX (Asahi Chemical polyisocyanate) 10g was added, and it kept at 70

degrees C.

[0035] B. 430g of the external phase's preparation ** water was added to the beaker, and it agitated at 500rpm by the overhead mixer.

** VarsaTL502 (sulfonation polyethylene made from national starch) 8.0g was added slowly, and it agitated for 15 minutes at 500 morerpm.

** Pectin 12.65g and 0.24g of sodium hydrogencarbonate were mixed, and it added at 1500rpm, and agitated for further 2 hours.

** It adjusted to pH 6.0 using NaOH, and agitated for 10 minutes at 3000 morerpm.

C. The internal phase was added to the external phase in [of the internal phase within an external phase / emulsification **] about 30 seconds.

** Emulsification churning was performed for 15 minutes at 300rpm, and the emulsion was formed.

[0036] D. Melamine 22.2g was added, agitating 250g of formation ** water of a melamine formaldehyde outer wall for a beaker.

** Formaldehyde 36.5g was added 37%, agitating.

** It heated to 60 degrees C and was made to react at 60 degrees C for 1 hour.

(Formation of a melamine formaldehyde reserve condensate)

** The churning velocity of emulsification was adjusted to 1500rpm, and the melamine formaldehyde reserve condensate was poured into the emulsion of C.

** It adjusted to pH 6.0 using phosphoric acid.

** The microcapsule which is succeedingly stiffened for 60 minutes at 70 degrees C, and has the above-mentioned internal phase part in the heart was formed.

** Add 46.2g of urea aqueous solutions 25%, and it continued agitating for 60 minutes further as it is.

** Churning velocity was 500rpm, NaOH 10g was added 20%, and it cooled to the room temperature.

** It agitated under the room temperature further as it is overnight, and microcapsule dispersion liquid (A) were obtained. The particle diameter of the obtained microcapsule was 2-12micro, and most was 6-7micro. Moreover, when solid concentration was measured with the Shimadzu electronic formula aquameter, it was 25.2 weight %.

[0037] I-2 In the descriptions of preparation of the preparation I-1 magenta microcapsule of a cyanogen microcapsule It changed into the pigment precursor M-1, and 20g of pigment precursors C-1 were added, further, the photoinitiator was changed into 1 and 1' - G n-heptyl 3, 3.3', 3'-tetramethyl INDO dicarbocyanine triphenyl n-butyl borate 0.85g, and microcapsule dispersion liquid (B) were obtained. The particle diameter of the obtained microcapsule (B) was 2-12micro, and most was 6-7micro. Moreover, when solid concentration was measured, it was 26.3 weight %.

[0038] I-3 Preparation I-1 of a yellow microcapsule In the descriptions of preparation of a magenta microcapsule It changed into the pigment precursor M-1, and 20g of pigment precursors Y-1 were added, the photoinitiator was further changed into 3 and 3-dimethyl 1-heptyl Indaw 3'-heptyl thia cyanine triphenyl n-butyl borate 0.8g, and microcapsule dispersion liquid (C) were obtained. The particle diameter of the obtained microcapsule (C) was 5-10micro, and most was 6-8micro. Moreover, when solid concentration was measured, it was 27.5 weight %.

[0039] II The microcapsule dispersion liquid obtained by adjustment and spreading 1 of the sensitizing solution were mixed according to the following, and the sensitizing solution (I) was prepared.

Microcapsule dispersion liquid (A) 6.03g Microcapsule dispersion liquid (B) 6.86g Microcapsule dispersion liquid (C) 5.18g Nipole LX-852 (made by Nippon Zeon Co., Ltd.)

(45 weight % of solid content) 2.22g HRJ4250 (product made from Schenectady chemistry)

(33 weight % of solid content) 21.97g The weight after drying on white opaque PET of 125micro of titanium oxide kneading **** applied the sensitizing solution which 7.74g of ion exchange water prepared so that it might become 15g/m², and it formed the self-coloring type photosensitivity pressure sensitive recording layer.

[0040] The protection stratification coated article which becomes the following presentation was adjusted that the protection-on coated surface layer of each of this coated article should be formed succeedingly.

- Comparison / protection stratification coated article (I)

A soap free type acrylic emulsion, bitter taste reset SA-532 (25 weight % of solid content) (Made by NIPPON SHOKUBAI) 16.10g Glyoxal (40% of solid content) 1.50g PEREKKUSU OTP (made by Kao Corp.)

(5% of solid content) 1.00g Snow tex C (Nissan chemistry)

(20% of solid content) 1.00g Water 30.40g- this invention and protection stratification coated article (II)

Photographic gelatin 4.03g Glyoxal (40% of solid content) 1.50g PEREKKUSU OTP (made by Kao Corp.)

(5% of solid content) 1.00g Snow tex C (Nissan chemistry)

Apply the protection stratification coated article (I) which 42.47g of 1.00g water adjusted, and (II) so that the coverage after desiccation may serve as 5g/m² spreading desiccation, and a protection layer is formed. (20% of solid content) Self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material (I), a (comparative example) and self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material (II), and (this invention) were obtained. Furthermore, after applying comparison / protection stratification coated article (I) to this self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material so that the coverage after desiccation

may serve as 3g/m² spreading desiccation, and forming a protection layer, Furthermore, on this protection layer, this invention and a protection stratification coated article (II) were applied so that the coverage after desiccation might serve as 3g/m² spreading desiccation, and this invention sample and self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material (III) which become three-layer spreading were created.

[0041] The obtained self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material (I) - the spreading defect of (III) were judged visually, and glossiness (Nippon Denshoku Industries / handy glossimeter PG-1) was measured. Subsequently, the color positive manuscript was exposed through through Red, Green, and a Blue filter to the obtained self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material (I) - (III). Through pressure development was given for the pressurization roller after exposure. Subsequently, it held in 60 more-degree C oven for 1 minute, and it was made to promote color coloring. The good full color picture was obtained to an outcome, this self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material (I) - each (III).

[0042] The picture was formed using the back this image formation method, image density was measured using the Macbeth densitometer TR927, self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material (I) was used as the comparison sample, and the relative comparison was carried out. A result is shown in a table.

	写真性						塗布 面状	接着性 セロテ ープ 剥離	光沢度 = 60 度	耐水 性 *
	Dmax			Dmin						
	C	M	Y	C	M	Y				
記 録 材 料 (Ⅰ) (比較)	1.60	1.58	1.40	0.08	0.07	0.10	△	△	40	△
記 録 材 料 (Ⅱ) (本発明)	1.78	1.73	1.53	0.08	0.07	0.10	◎	◎	90	◎
記 録 材 料 (Ⅲ) (本発明)	1.75	1.70	1.50	0.08	0.07	0.10	◎	◎	95	◎

耐水性* : 表面に水滴下 2 分放置後拭き取り。

The coated surface of self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material (I) with which the coated surface used for comparison the self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material (I) used for comparison like labeling like non-***** is uneven, and the nonuniformity on the fine wrinkles which consider spreading desiccation nonuniformity as a cause, the remains of a burst of the blister, etc. appeared here and there. Moreover, some film peeling was checked in the peel test by a Scotch tape (registered trademark). Furthermore, in the test under waterdrop, the remains of waterdrop of after-wiping some were seen. On the other hand, the uniform coated article without a defect was obtained and the self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material (II) which becomes this invention was able to acquire high glossiness simultaneously. Also in the self-

coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material (III) which reduced the coverage of this invention and the protection stratification coated article (II) which furthermore becomes a gelatin protection layer to 60%, made the interlayer this invention and a protection stratification coated article (I), used it further, and was made into the three-tiered structure By high gloss, the coated article excellent in homogeneity was able to be obtained like self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material (II). Moreover, also in Scotch tape exfoliation, film peeling was not seen at all but showed high bond strength. Furthermore also in the test under waterdrop, it wiped off, and marks were not seen but showed the high water resisting property. Moreover, also in picture characteristics, KABURI concentration was low, and the good full color picture which has the high maximum concentration was obtained.

[0043]

[Effect of the Invention] picture characteristics are spoiled by operation of this invention -- it excels in homogeneity, there is no spreading defect, without twisting, and the self-coloring type photosensitivity pressure-sensitive recording material with a high water resisting property which was further excellent in the adhesive property was able to be obtained by high gloss.

[Translation done.]